

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-064525

(43)Date of publication of application : 19.03.1991

(51)Int.Cl. D01F 9/145
D01F 9/14

(21)Application number : 01-197291 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

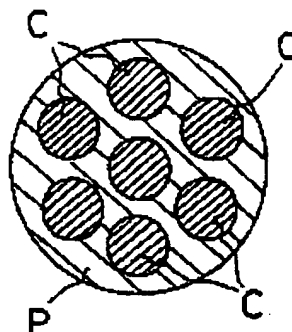
(22)Date of filing : 28.07.1989 (72)Inventor : HAYASHI KIYOHIDE

(54) PRODUCTION OF PITCH-BASED CARBON YARN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high performance carbon yarn having a small diameter by subjecting carbonaceous pitch and thermoplastic polymer to melt spinning so as to make exposed surface of the polymer, removing the polymer before or during infusibilizing the pitch and carbonizing or graphitizing the pitch.

CONSTITUTION: Carbonaceous pitch C and a thermoplastic polymer P are subjected to melt spinning using a melt spinning device equipped with a conjugate spinning nozzle so as to make at least partially exposed surface of the thermoplastic polymer P and before infusibilizing the pitch part C or during infusibilizing treatment, the thermoplastic polymer part P is removed, the residual pitch part C is carbonized or graphitized and spun without causing end breakage to give pitch-based carbon yarn having preferably $60 \mu\text{m}^2$ cross-sectional area, 300kgf/mm^2 strength and $30,000\text{kg/mm}^2$ modulus of elasticity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-64525

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月19日

D 01 F 9/145
9/14

5 1 1

7199-4L
7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ビッチ系炭素繊維の製法

⑯ 特 願 平1-197291

⑰ 出 願 平1(1989)7月28日

⑱ 発 明 者 林 清 秀 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

ビッチ系炭素繊維の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 複合紡糸ノズルを備えた熔融紡糸装置を使用し、炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出するように熔融紡糸し、得られた紡糸体におけるビッチ部分を不融化处理する前もしくは不融化处理中に、該紡糸体から熱可塑性ポリマー部分を除去し、次いで残されたビッチ部分を炭素化乃至黒鉛化することを特徴とするビッチ系炭素繊維の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、炭素質ビッチを原料とするにもかかわらず優れた熔融紡糸性を示し、しかも高性能の炭素繊維を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来の炭素繊維は、工業的には主としてポリア

クリルロニトル(PAN)を原料として製造されてきた。しかしPAN系の炭素繊維は製造コストが高く汎用性に欠けるため、比較的安価に製造することのできる炭素質ビッチ系炭素繊維が注目され、その性能向上を目的として多くの研究が進められている。たとえば特公昭54-1810号公報や特開昭58-18421号公報には、光学異方性ビッチを使用し、これを熔融紡糸した後不融化および炭素化乃至黒鉛化处理する方法が開示され、また特開昭59-53717号公報や特開昭60-239520号公報には、ビッチ系炭素繊維の横断面における結晶の配列を制御することにより、強度や弾性率を高める方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしビッチ系炭素繊維の製造においては、特に熔融紡糸工程で、ポリエステルやナイロン等を熔融紡糸する場合に比べて糸切れや糸むらを起こし易く、紡糸安定性の悪いことがビッチ系炭素繊維の性能向上を妨げる大きな原因となっている。

こうした問題は、炭素質ビッチの曳糸性および熔融張力がポリエステル等に比べて低く、しかもビッチ繊維が脆弱であるところから生じるものと考えられる。

炭素繊維の性能を高めるには、PAN系炭素繊維で確認されている様に、熔融紡糸時の糸径を小さくすることが最も有効な手段であると考えられており、このことはビッチ系炭素繊維を製造する場合にもそのまま当てはまる。ところが炭素質ビッチは前述の如く紡糸安定性が悪く、熔融紡糸工程で細繊維化することが困難であるので、細繊維化による性能向上は事実上期待できない。

本発明はこの様な状況に着目してなされたものであって、その目的は炭素質ビッチを原料とする熔融紡出糸条の細繊維化を実現し、それにより高性能ビッチ系炭素繊維を得ることのできる技術を確立しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係る製法とは、複合紡糸ノズルを備えた熔融紡糸装置

を使用し、炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出する様に熔融紡糸し、得られた紡糸体におけるビッチ部分を不融化处理する前もしくは不融化处理中に、該紡糸体から熱可塑性ポリマー部分を除去し、次いで残されたビッチ部分を炭素化乃至黒鉛化するところに要旨を有するものである。

【作用】

本発明を実施するに当たっては、複合紡糸ノズルを備えた熔融紡糸装置を使用し、まず炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出する様に熔融紡糸する。即ちこの熔融紡糸工程で使用される複合紡糸ノズルとは、たとえば第1図(A)～(C)に示す様な横断面構造の複合繊維を熔融紡糸し得る様に構成されている。第1図(A)は炭素質ビッチCと熱可塑性ポリマーPが横断面において海島型に複合されたものを示し、第1図(B)は炭素質ビッチCと熱可塑性ポリマーPがサイドバイサイド型の変形タイプ(十字型)に複合化されたものを示

し、第1図(C)はもっとも単純なサイドバイサイド型のものを示す。尚図示した熔融紡出繊維の横断面構造はその代表的な例を示しただけのものであり、複合紡糸ノズルの構造を変えることにより、紡出繊維の横断面構造は適宜変更することができる。但し何れの場合においても、複合紡出繊維を構成する熱可塑性ポリマーPの少なくとも一部を繊維表面に露出させておかねばならず、これは、その後複合紡出繊維から熱可塑性ポリマーPを除去する為に欠くことのできない要件となる。

即ち本発明では、上記の様にして得た複合紡出繊維における炭素質ビッチCの部分を不融化する前もしくは不融化处理中に、熱可塑性ポリマーPの部分を化学的処理もしくは熱処理等の手段によって除去する。該熱可塑性ポリマーPの除去を、不融化处理前に実施する場合は、該ポリマーPのみを溶解し得る薬剤を用いた化学的処理が主体となり、不融化处理中においては熱溶融もしくは熱分解による除去が主体となる。いずれにしてもこの工程で熱可塑性ポリマーPが除去される

と、第2図(A)～(C)に示す如く複合紡出繊維における炭素質ビッチPのみが残されることになり、得られるビッチ繊維は複合紡出繊維に比べて細径のものとなる。従ってこれを炭素化乃至黒鉛化处理すると、細径で性能の卓越したビッチ系炭素繊維を得ることができる。しかも熔融紡糸工程では、炭素質ビッチCは熔融紡糸性の優れた熱可塑性ポリマーPとの複合状態で紡糸されるので、紡糸状況は非常に安定しており、糸切れや糸むら等は殆んど起こらない。また本発明では、前述の如く熔融紡糸後に熱可塑性ポリマーPを除去することによりビッチ繊維は著しく細径状態で取出されるので、熔融紡出糸条自体はそれほど細径化する必要がなく、これも熔融紡糸安定性を高めるのに役立つ。殊に海島型の複合紡糸ノズルを使用した場合、熔融紡出繊維の直径に対してビッチ繊維の直径を相当に小さくすることができるので、細繊維化の目的は最も効果的に達成される。またサイドバイサイド型の複合紡糸ノズルを使用した場合は、複合紡糸ノズルの構造(特に横断面形

状)を変えることによってビッチCの横断面形状を自由に定めることができ、様々の異形断面の細径ビッチ系炭素繊維を得ることができる。

本発明で使用する炭素質ビッチとしては、熔融紡糸の可能なものであればどのようなものであってもよく、石油系ビッチ、石炭系ビッチ、化学系ビッチ等がすべて使用可能である。石油系ビッチとしては、石油精製工程で得られる種々の残渣、たとえば蒸留残渣、接触分解残渣、水添反応残渣等が例示される。また石炭系ビッチの代表的なものは、石炭乾留により得られるコールタールビッチであり、 α -ビチューメン、 β -ビチューメン、 γ -ビチューメンあるいは化成タール等が例示される。化学系ビッチとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンあるいは塩化ビニルなどの高分子物質を分解したときに生成する残渣ビッチもしくは合成ビッチ等が例示される。これらのビッチは、常法に従って水素化したり、あるいは加熱して光学異方性を与える等の改質処理を施したものであっても勿論かまわない。

7

マーの種類、炭素繊維の目標寸法(径)や断面形状等に応じてその形状やランド長を調整すればよく、紡糸条件等も紡糸原料の種類や組合せ等を考慮しつつ適正にコントロールすればよい。

次に複合紡出繊維から熱可塑性ポリマーを除去するための薬剤としては、熱可塑性ポリマーの種類に応じてこれを選択的に溶解除去し得る薬剤が使用され、具体的なものとしてはトリクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、アセトン等が例示される。またこの除去が、炭素質ビッチを不融化处理するときの熱を利用した熱分解によって行なわれ得ることも先に述べた通りである。不融化处理後炭素化乃至黒鉛化するときの条件は従来例と格別異なるものではなく、非酸化性雰囲気下で1600~2400℃に加熱することによって行なわれ、この処理によって細径のビッチ系炭素繊維が得られる。尚本発明によって得られる炭素繊維の横断面積には一切制限がなく、複合紡糸ノズルの寸法、形状によって自由に調整し得ることは先に述べた通りである。本発明の利点

次に熱可塑性ポリマーとしては熱可塑性で熔融紡糸の可能なものであればどのようなポリマーであつてもよく、たとえばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリエステル系の如き様々のポリマーが使用可能であり、必要により2種以上のポリマーをブレンドしたものであつてもよい。この熱可塑性ポリマーに望まれる特性は、適度の融点と熔融粘度を有することと、薬剤に対する溶解乃至分解性あるいは熱分解性(即ち熔融紡糸後の除去容易性)であり、その種類や粘度、軟化点等は組合せて使用される炭素質ビッチの特性に応じて選定すればよい。

本発明で使用する複合紡糸ノズルとしては、前述の如くサイドバイサイド型、海島型のほかブロック型等があり、これらは2種以上の原料を同時に吐出させて複合単繊維を製造する紡糸ノズルとして知られており、本発明ではこれら公知のノズルをそのまま或は適宜設計変更して利用することができる。該ノズルの具体的設計に当たっては、使用する炭素質ビッチおよび熱可塑性ポリ

8

が最も有効に発揮されるのは、従来例では得ることのできなかつた横断面積 $80\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $60\mu\text{m}^2$ 以下の細繊維が得られる様な条件を設定した場合であり、それにより強度が300 kgf/mm²以上、弾性率が30000 kgf/mm²以上といった、PAN系炭素繊維に匹敵しあるいはこれを上回る強度および弾性率をもったビッチ系炭素繊維を得ることができる。

[実施例]

実施例 1

キノリン不溶分(QI)が25%、軟化点が320℃であるメソフェーズビッチと、軟化点が95℃のポリスチレンを使用し、サイドバイサイド型の複合紡糸ノズルを用いて複合熔融紡糸を行ない、第1図(C)に示す横断面形状の複合紡糸繊維を得た。尚ノズルオリフィス数は100個、寸法は $0.4\text{mm}\phi$ であり、吐出量はビッチ、ポリスチレン共に2g/分とし、紡糸温度は325℃、引取速度は500m/分とした。得られた複合繊維

を200～360℃で40分間加熱して不融化处理し、この工程で同時にポリスチレンを分解除去した。残された不融化ビッチ繊維を引き続いて1500℃で10分間炭化処理し、ほぼ半月状断面をもったビッチ系炭素繊維を得た。

60分間の熔融紡糸中糸切れは1度も起こらず、引取性も良好であった。また得られたビッチ系炭素繊維の横断面積は約30 μm^2 であって非常に小さく、強度は360 kgf/mm^2 、伸度は0.8%、弾性率は35000 kgf/mm^2 で何れも極めて良好であった。

比較例 1

実施例1で用いたのと同じメソフェーズビッチを、孔径0.3 mm^{ϕ} のオリフィス100個を有する紡糸ノズルを用いて、オリフィス1孔当たり0.1 $\text{g}/\text{分}$ の速度で吐出し熔融紡糸を行なった。紡糸温度は335℃、引取速度は500 $\text{m}/\text{分}$ とした。

得られたビッチ繊維を、実施例1と同じ条件で

1 1

化とスチレン部分の分解除去を行ない、引き続いて1500℃で10分間炭化処理してビッチ系炭素繊維を得た。

このとき、60分間の熔融紡糸工程で糸切れは全く起こらず、また得られた炭素繊維の平均径は5.8 μm と極めて細径であり、その物性は、強度：360 kgf/mm^2 、伸度：0.8%、弾性率：35000 kgf/mm^2 で何れも優れた値を示した。

比較例 2

実施例2で用いたのと同じメソフェーズビッチを使用し、孔径0.3 mm^{ϕ} のオリフィス200個を備えた熔融紡糸ノズルより、オリフィス当たり0.1 $\text{g}/\text{分}$ の吐出量で該ビッチの熔融紡糸を行なった。紡糸温度は335℃、引取速度は500 $\text{m}/\text{分}$ に設定した。

得られたビッチ繊維を、実施例2と同じ条件で不融化处理および炭化処理し、ビッチ系炭素繊維を得た。このとき60分間の熔融紡糸工程で10回の糸切れが発生した。

1 3

不融化处理および炭化処理し、平均径12 μm （横断面積：113 μm^2 ）のビッチ系炭素繊維を得た。

このとき60分間の熔融紡糸工程で10回の糸切れが起こった。また得られた炭素繊維の物性は、強度：290 kgf/mm^2 、伸度：1.1%、弾性率：25000 kgf/mm^2 であり、実施例1で得た炭素繊維に比べて強度および弾性率は著しく劣るものであった。

実施例 2

実施例1で用いたのと同じメソフェーズビッチとポリスチレンを使用し、海島型複合紡糸ノズル（オリフィス数：10個）を用いて複合熔融紡糸を行なった。このときビッチを島成分、ポリスチレンを海成分とし、島成分はオリフィス1孔当たり25本とし、吐出量は海・島成分いずれについても0.5 $\text{g}/\text{分}$ 、紡糸温度は335℃、引取速度は500 $\text{m}/\text{分}$ とした。

得られた複合紡出繊維を200～360℃で40分間加熱することにより、ビッチ部分の不融

1 2

得られた炭素繊維の糸径は12 μm と太径であり、その物性は強度：290 kgf/mm^2 、伸度：1.1%、弾性率：25000 kgf/mm^2 で、実施例2で得た炭素繊維に比べて強度、弾性率共に著しく劣るものであった。

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、その効果を要約すると次の通りである。

- ① 熔融紡糸は熔融張力および曳糸性の優れた熱可塑性ポリマーとの複合状態で行なうことができるので、紡糸安定性がよく糸切れや糸むら等が起こらない。また熔融紡糸後熱可塑性ポリマーの除去により細繊維化することができるので、熔融紡糸工程ではそれほど細繊維化する必要がなく、これも紡糸安定性を高めるのに有効に作用する。
- ② 熱可塑性ポリマーを除去した後のビッチ繊維は非常に細径のものとなるから、炭素繊維を細径化することができ、それに伴って強度および弾性率を著しく高めることができる。

1 4

4. 図面の簡単な説明

第1図(A),(B),(C)は複合溶融紡糸して得られる複合繊維の横断面形状を例示する拡大図、第2図(A),(B),(C)は上記複合繊維から熱可塑性ポリマーを除去して得られるピッチ繊維の横断面拡大図である。

C…炭素質ピッチ P…熱可塑性ポリマー

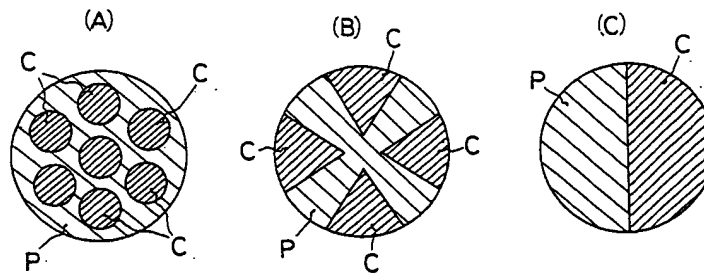
出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 植木 久



1 5

第1図



第2図

